

离子交换与吸附, 2023, 39(2): 135 ~ 146
ION EXCHANGE AND ADSORPTION
文章编号: 1001-5493(2023)02-0135-12
doi: 10.16026/j.cnki.ica.2023020135

向日葵盘低酯化果胶对水溶液中镉离子的吸附作用*

彭晓夏 高蕊蕊 逯晓青 闫清妮 侯秀薇 窦志芳**

山西中医药大学基础医学院, 晋中 030619

摘要: 本文研究了向日葵盘中的天然低酯化果胶对水溶液中镉离子(Cd^{2+})的吸附作用, 考察了果胶添加量、果胶溶液的pH值、温度、吸附时间、共存离子对 Cd^{2+} 吸附量和去除率的影响。随果胶添加量的增加, Cd^{2+} 的去除率从2.25%逐渐升高至14.60%, 而吸附量则先从18.00mg/g增加至20.53mg/g, 后逐渐降低至5.84mg/g; 随果胶溶液pH值的升高, 吸附量和去除率先分别增加至20.70mg/g和15.53%, 后逐渐降低; 随温度的升高, 吸附量和去除率分别增加至20.80mg/g和15.60%后几乎不变; 反应10min吸附量和去除率即可达到最大, 分别为19.81mg/g和14.75%。此外, 溶液中的 Ca^{2+} 也会影响果胶的吸附作用, 当 Ca^{2+} 与 Cd^{2+} 的质量比为2时, 吸附量和去除率降低了36.70%。确定了向日葵盘果胶吸附 Cd^{2+} 的最佳条件: 当溶液中 Cd^{2+} 的浓度为8.0mg/L时, 添加等体积80mg/L的pH值为8.0的果胶溶液, 40℃吸附10min。动力学分析证明吸附过程符合准二级动力学方程, 以化学吸附作用为主。而热力学分析则表明果胶对 Cd^{2+} 的吸附过程是自发的、焓值增加的吸热反应。可见, 向日葵盘低酯化果胶能够有效地吸附水溶液中的 Cd^{2+} , 可作为一种安全、高效、环保的生物吸附材料处理含有 Cd^{2+} 的工业废水, 具有良好的应用价值和前景。

关键词: 向日葵盘; 低酯化果胶; 重金属; 镉离子; 吸附作用

中图分类号: Q539 文献标识码: A

Study on the Absorption of Cadmium(II) Ions in Aqueous Solution by Low Methoxy Pectin from Sunflower Heads

PENG Xiaoxia GAO Ruirui LU Xiaoping YAN Qingni
HOU Xiuwei DOU Zhifang

College of Basic Medical Sciences, Shanxi University of Chinese Medicine, Jinzhong 030619, China

Abstract: The absorption of cadmium ions (Cd^{2+}) in aqueous solution by the natural low

* 收稿日期: 2022年12月31日

项目基金: 山西省自然科学基金青年项目(202103021223313); 山西省高等学校科技创新项目(2019L0716); 山西中医药大学科技创新能力培育计划“太行本草”专项资助项目(2022PY-TH-23); 山西省高等学校大学生创新创业训练计划项目(20220744); 山西省科技创新人才青年团队项目(202204051001028)

作者简介: 彭晓夏(1986~), 女, 河北衡水, 博士, 讲师。 **通讯作者: E-mail: dzfrxl@163.com

methoxy pectin from sunflower heads was studied. The effects of pectin dosage, pH value of pectin solution, temperature, treatment time and coexisting ions on the adsorption capacity and removal rate of Cd^{2+} were investigated. With the increase of pectin dosage, the removal rate of Cd^{2+} increased from 2.25% to 14.60%, while the adsorption capacity increased from 18.00mg/g to 20.53mg/g, and then decreased to 5.84mg/g. With the increase of pH value of pectin solution, the adsorption capacity and removal firstly increased to 20.70mg/g and 15.53%, and then decreased gradually. With the increase of temperature, the adsorption capacity and removal rate were almost unchanged after increasing to 20.80mg/g and 15.60%, respectively. When the reaction time was 10min, the adsorption capacity and removal rate reached the maximum, which were 19.81mg/g and 14.75%, respectively. In addition, Ca^{2+} in solution also affected the adsorption of pectin, when the mass ratio of Ca^{2+} to Cd^{2+} was 2, the adsorption capacity and removal rate decreased by 36.70%. The optimal conditions for the adsorption of Cd^{2+} by pectin from sunflower heads were determined as follows: when the concentration of Cd^{2+} in solution was 8.0mg/L, the same volume of 80mg/L pectin solution with pH=8.0 was added, and adsorbed at 40°C for 10min. Kinetics analysis showed that the adsorption process was in accordance with the pseudo-second-order kinetic equation, and was dominated by chemisorption. Thermodynamics analysis showed that the adsorption process of pectin to Cd^{2+} was a spontaneous endothermic reaction with increasing entropy. Therefore, the natural low-methoxyl pectin from sunflower heads had good heavy metal adsorption in aqueous solution, and could be used as a safe, efficient and environmentally friendly biosorbent material to treat industrial wastewater containing Cd^{2+} to reduce heavy metal pollution, which has good application value and prospect.

Keywords: Sunflower heads; Low-methoxyl pectin; heavy metal; cadmium(II) ions; adsorption.

1 前 言

随着科技的发展, 重金属的应用越来越多, 排放量也逐渐增多, 导致重金属污染愈加严重, 已成为世界性问题。其中镉离子(Cd^{2+})是典型的重金属污染物之一, 不可降解、影响持久^[1], 并随食物链进入人体、不断聚集^[2]。机体内过量的 Cd^{2+} 会抑制蛋白质和酶的活性, 影响骨骼代谢, 出现骨质疏松、萎缩、变形等症状, 如“痛痛症”^[3], 还会引发胸闷、呼吸衰竭, 影响免疫、神经、生殖等系统, 造成多器官的毒性损伤^[4-6], 甚至导致癌变^[7]。目前, Cd^{2+} 水污染的治理方法主要包括离子交换法^[8]、化学沉淀法、膜分离法^[9]和吸附法。其中, 吸附法因不会引入新物质、成本较低、操作简便而具有广阔的应用前景^[10]。特别是从农业废弃物中提取的天然高分子吸附材料如纤维素^[11]、壳聚糖^[12]、海藻酸盐^[13]及果胶^[14]等, 具有来源广、成本低、毒性小、环境相容性好等优点, 深受研究者青睐。

果胶(pectin)是植物细胞壁中的一种高分子物质, 主要由D-半乳糖醛酸残基(D-GalA)通过 α -(1→4)糖苷键连接构成主链, 并含有由阿拉伯糖、半乳糖、鼠李糖等中

性糖组成的侧链,且主链GalA中的羧基通常以部分甲酯化状态存在^[15]。按照甲酯化度(Degree of Methylation, DM)的不同,果胶分为高酯化果胶(High Methoxy Pectin, HMP)和低酯化果胶(Low Methoxy Pectin, LMP),两者在溶解度和凝胶性等方面存在较大差异^[16]。其中,LMP对重金属的吸附作用更强^[17]。然而,自然界中的果胶大多为HMP,如橘皮、苹果渣、甜菜渣、柚子、柠檬中的果胶均为HMP^[18-20]。LMP主要通过酸或碱处理HMP获得,不仅增加了生产成本,还容易引起果胶分子降解,影响其性能。而向日葵盘富含天然的低酯化果胶^[21],如能开发为吸附剂去除废水中的 Cd^{2+} ,不仅有利于充分利用自然资源,还为吸附、回收 Cd^{2+} 提供一种安全有效的生物吸附剂,具有良好的经济、社会效益。

我国向日葵的产量很大,但其副产物向日葵盘的利用率很低,除少量用于发酵生产沼气、饲料或堆肥外,大部分被焚烧,既浪费资源又易造成环境污染。如能充分利用向日葵盘中的果胶作为重金属吸附剂,不仅能够降低因焚烧造成的环境污染,还可以有效地吸附水溶液的重金属,改善水体生态环境。本研究即以向日葵盘果胶为吸附剂去除水溶液中的 Cd^{2+} ,考察果胶添加量、果胶溶液的pH值、温度、吸附时间和共存离子的影响及规律,并利用热力学和动力学方法分析果胶吸附 Cd^{2+} 的特点。

2 材料与方法

2.1 材料与仪器

向日葵盘果胶由课题组提取制备^[21-23],镉标准储备液由国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院提供,0.22 μm 针头滤器(JET),氯化钠、氢氧化钠、盐酸、氯化钙、硝酸镉四水合物、乙醇等其他试剂均为分析纯级,北京化工厂。

2zebut700P型火焰原子吸收分光光度计,德国耶拿分析仪器股份公司;PHS-3C酸度计,杭州雷磁分析仪器厂;Unique-R20纯水仪,沃特斯生物有限公司;HC-2062高速离心机,安徽中科中佳科学仪器有限公司;HSS-1数字式超级恒温水浴槽,上海精宏实验设备有限公司;SN-MS-1D磁力搅拌器,上海尚普仪器设备有限公司。

2.2 果胶添加量对其吸附作用的影响

将向日葵盘果胶配置成浓度不同(5、10、15、20、25、30、35、40、50、60、80和100mg/L)的溶液,并将溶液的pH值调整至8.0。准确称量硝酸镉四水合物,加入超纯水配置成质量浓度为8mg/L的 Cd^{2+} 溶液。取 Cd^{2+} 溶液和果胶溶液各10mL,混合均匀,30 $^{\circ}\text{C}$ 恒温搅拌(200r/min)40min。用0.22 μm 水系滤膜过滤,取滤液,稀释,用原子吸收分光光度计测定吸附前、后溶液中 Cd^{2+} 的质量浓度。

2.3 果胶溶液的pH值对其吸附作用的影响

将果胶配置成80mg/L的溶液,用0.1mol/L的HCl或NaOH溶液将果胶溶液的pH值分别调整至2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0和10.0。取10mL 8mg/L的 Cd^{2+} 溶液与10mL pH值不同的果胶溶液混合均匀,30 $^{\circ}\text{C}$ 恒温搅拌(200r/min)40min。后续处理、检测参照2.2。

2.4 不同温度下果胶吸附作用的测定

量取2.2中配制的 Cd^{2+} 溶液和pH值为8.0的80mg/L果胶溶液各10mL,于不同温度(20、30、40、50、60和80℃)下恒温搅拌(200r/min)40min。后续处理、检测参照2.2,并根据热力学方程公式计算吸附过程的焓变、熵变和吉布斯自由能^[24]。

2.5 不同吸附时间下果胶吸附作用的测定及吸附动力学考察

量取2.2中配制的 Cd^{2+} 溶液和pH值为8.0的80mg/L果胶溶液各10mL,30℃恒温搅拌(200r/min)不同的时间(0、5、10、15、20、30和40min)。后续处理、检测参照2.2,采用准一级和准二级动力学模型方程对实验数据进行拟合分析^[24]。

2.6 其他离子对果胶吸附作用的影响

量取2.2中配制的 Cd^{2+} 溶液10mL,添加不同浓度的共存离子(选择 Na^+ 、 Ca^{2+} 作为共存离子,添加量依次为 Cd^{2+} 质量浓度的0.5、1和2倍),加入pH值为8.0的80mg/L果胶溶液10mL,30℃恒温搅拌(200r/min)40min。后续处理、检测参照2.2。

2.7 果胶对重金属吸附量和去除率的计算

按式1和2计算果胶对 Cd^{2+} 的平衡吸附量 Q_e 及 t 时刻的吸附量 Q_t ^[21]。

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$Q_t = \frac{(C_o - C_t)V}{m} \quad (2)$$

式中, Q_e 和 Q_t 分别为吸附达平衡时和 t 时果胶对 Cd^{2+} 的吸附量(mg/g), V 为混合溶液的体积(L), C_o 、 C_e 和 C_t 分别为吸附前、吸附平衡后和 t 时刻溶液中 Cd^{2+} 的浓度(mg/L), m 为吸附剂果胶的添加量(g)。

按照式3计算各实验组中 Cd^{2+} 的去除率 β ^[21]。

$$\beta(\%) = \frac{C_o - C_t}{C_o} \times 100 \quad (3)$$

式中, β 为果胶处理后, Cd^{2+} 的去除率(%), C_o 和 C_t 分别为吸附前、 t 时刻溶液中 Cd^{2+} 的浓度(mg/L)。

2.8 数据处理

所有实验都重复3次,取平均值,以“平均值±标准偏差”(Mean±SD)表示。采用SPSS 20.0软件进行数据分析,采用 t 检验进行组间分析, $p < 0.05$ 表示两组之间具有显著性差异, $p < 0.01$ 表示两组之间具有极显著性差异。采用Origin 9.6软件对实验数据作图。

3 结果与分析

3.1 果胶添加量对其吸附作用的影响

保持其他吸附条件不变,考察果胶添加量对其吸附作用的影响,结果如图1所示。随着果胶添加量的增加, Cd^{2+} 的去除率从2.25%快速增加至12.20%,然后缓慢增加至14.48%,之后保持不变。当果胶添加量低于25mg/L时,去除率随添加量的增加几乎呈正比关系;添加量高于25mg/L时,去除率增加变得缓慢;添加量高于40mg/L时,去除率几乎不变,说明此时溶液中既存在果胶对 Cd^{2+} 的吸附作用,又有解吸附作用。而吸附量则随添加量的增加先增加至20.52mg/g后降低至5.84mg/g,当果胶添加量为20mg/L时,吸附量最大,为 $20.52 \pm 1.54 \text{mg/g}$ 。这可能是由于随着果胶添加量的增加,果胶分子中的重金属结合基团增多,吸附 Cd^{2+} 的量不断增多,所以去除率增加;但是溶液中 Cd^{2+} 的总量是不变的,随着添加量的增加,单位质量果胶吸附的 Cd^{2+} 量先增加后降低^[25]。基于节约资源的原则,综合考虑 Cd^{2+} 去除率和果胶的吸附量两个因素,确定果胶吸附水溶液中 Cd^{2+} (4.0mg/L) 的最佳添加量为40mg/L,此时 Cd^{2+} 的去除率为 $14.28 \pm 0.57\%$,吸附量为 $14.35 \pm 0.62 \text{mg/g}$ 。

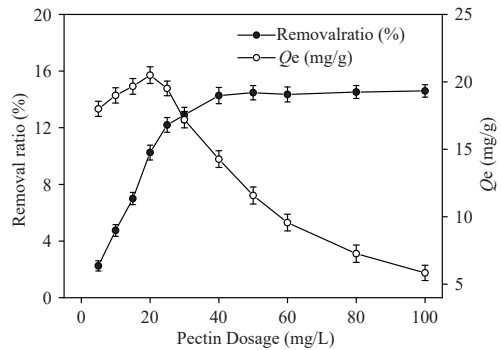


图1 果胶添加量对其吸附作用的影响

3.2 果胶溶液的pH值对其吸附作用的影响

果胶溶液的pH值显著地影响着果胶分子中羧基的解离程度及其带电情况,从而影响果胶对重金属离子的结合及吸附作用^[26]。在其他条件不变的情况下,系统分析了果胶溶液的pH值对 Cd^{2+} 吸附作用的影响,结果如图2所示。果胶的吸附量和 Cd^{2+} 的去除率都先随溶液pH值的升高而逐渐增加;当pH值升高至8.0时,两者达到最大值,分别为 $20.70 \pm 0.72 \text{mg/g}$ 和 $15.53 \pm 0.37\%$; pH值再升高将导致吸附量和去除率的降低。本文的变化趋势与其他研究者的结果一致^[26]。进一步分析原因,在pH值较低时,果胶分子中的羧基主要以 $-\text{COOH}$ 形式存在,其中的H占据了重金属离子的结合位点,故较难吸附 Cd^{2+} ; 随着pH值升高, $-\text{COOH}$ 不断脱质子化,重金属离子的结合位点不断暴露,从而吸附去除的 Cd^{2+} 不断增加;但是当pH值高于8.0时,一方面果胶在碱性条件下不稳定,容易降解,影响其重金属吸附功能;另一方面溶液中的 Cd^{2+} 会结合 OH^- 形成 $\text{Cd}(\text{OH})_2$, 从而使果胶吸附的 Cd^{2+} 不断降低。因此,向日葵盘果胶溶液的pH值为8.0时,对水溶液中 Cd^{2+} 的吸附效果最佳。

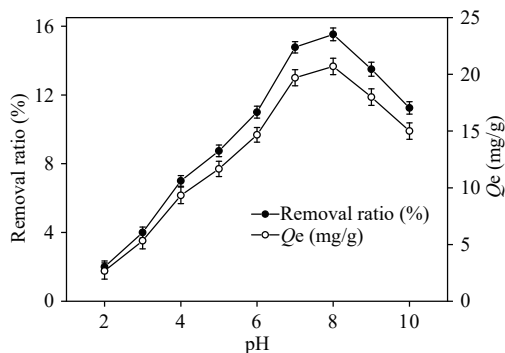


图2 果胶溶液的pH值对其吸附作用的影响

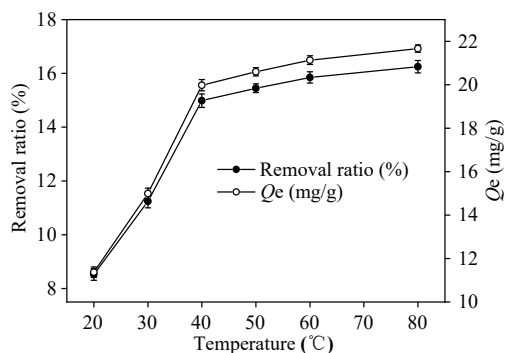


图3 温度对果胶吸附作用的影响

3.3 温度对果胶吸附作用的影响

在其他条件不变的情况下,检测了20~80℃范围内向日葵盘果胶对 Cd^{2+} 的吸附作用,结果如图3所示。温度由20℃升高至40℃的过程中,吸附量和去除率均迅速增加;之后两者随温度的升高而缓慢增加。这可能是因为随着温度的升高,果胶分子中的羧基、羟基等能够吸附重金属离子的基团解离速度增加,溶液中离子的运动速度也不断增加,使得果胶与 Cd^{2+} 的离子交换反应、络合作用等吸附作用增强,导致吸附量和去除率均随温度的升高而增加。这一结果也与其他研究者报道的结果一致^[27,28]。从重金属的去除效率和节约能源两个角度出发,确定果胶吸附水溶液中 Cd^{2+} 的最佳温度为40℃,此时吸附量为 $19.93 \pm 0.72 \text{ mg/g}$,去除率为 $15.53 \pm 0.37\%$ 。

3.4 吸附时间对果胶吸附作用的影响及吸附动力学分析

吸附时间是应用果胶吸附重金属的一个重要参数,对将来工业化应用具有重要的指导意义^[29]。如图4所示,在10min内,吸附量和去除率均随时间的延长而迅速增加;当反应时间超过10min后,两者几乎不变。在反应初期,果胶分子中的羧基、羟基等吸附基团大多处于游离状态,具有较高的吸附能力,而且溶液中 Cd^{2+} 的浓度较高,有利于吸附反应的发生,使得吸附量和去除率迅速增加;但是随着吸附时间的延长,果胶的重金属吸附位点及 Cd^{2+} 的浓度不断减少,吸附反应达到平衡,吸附量和去除率不再发生明显变化。因此,向日葵盘果胶吸附水溶液中 Cd^{2+} 的最佳时间为10min,此时吸附量为 $19.81 \pm 0.58 \text{ mg/g}$,去除率为 $14.75 \pm 0.43\%$ 。

吸附动力学分析不仅能够描述吸附过程的快慢,还可以探讨吸附反应

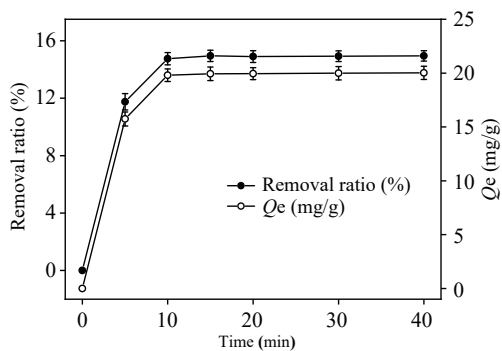


图4 吸附时间对果胶吸附作用的影响

的作用机理。本研究采用准一级、准二级动力学模型预测果胶吸附 Cd^{2+} 的过程。这两种吸附动力学模型方程的表达式如式 4 和 5 所示。

$$\text{准一级动力学模型方程:} \quad \log(Q_c - Q_t) = \log Q_c - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (4)$$

$$\text{准二级动力学模型方程:} \quad \frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_c^2} - \frac{t}{Q_c} \quad (5)$$

k_1 (min^{-1})、 k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) 分别为准一级、准二级动力学常数, Q_c 、 Q_t 分别为吸附平衡、 t 时的吸附量, mg/g 。

利用吸附动力学方程对图 4 的数据进行拟合, 得到向日葵盘果胶吸附 Cd^{2+} 的动力学模拟曲线及相关的吸附动力学参数(表 1)。果胶吸附 Cd^{2+} 的过程与准一级动力学方程不相符, 相关系数 R^2 较小 ($R^2 < 0.9$), 实验所得 $Q_{c,\text{exp}}$ 与理论值 $Q_{c,\text{cal}}$ 相差较大。准二级动力学方程能够更好地拟合果胶吸附 Cd^{2+} 的过程, 相关系数 R^2 为 0.999 ($R^2 > 0.9$), 且通过准二级动力学方程计算得到的 $Q_{c,\text{cal}}$ (20.5339 mg/g) 与实验值 $Q_{c,\text{exp}}$ (20.20 mg/g) 很相近。说明向日葵盘果胶吸附 Cd^{2+} 的限速步骤主要为化学作用, 且离子交换作用在吸附过程中发挥着重要作用^[33]。

表 1 向日葵盘果胶吸附 Cd^{2+} 的准一级和准二级动力学模型拟合结果

准一级动力学模型			准二级动力学模型			$Q_{c,\text{exp}}$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
k_1 (min^{-1})	$Q_{c,\text{cal}}$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2	k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	$Q_{c,\text{cal}}$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2	
0.0468	7.5527	0.5099	1.3528	20.5339	0.9989	20.20

3.5 共存离子对果胶吸附性能的影响

重金属污染废水中除了有目标重金属离子外, 还有 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等其他离子, 这些离子可能会影响果胶对重金属离子的吸附作用。我们选择 NaCl 和 CaCl_2 作为共存离子添加到 Cd^{2+} 溶液模拟污水样中, 调节 Na^+ 、 Ca^{2+} 与 Cd^{2+} 的质量比分别为 0.5:1、1:1 和 2:1, 考察它们对果胶吸附作用的影响, 如图 5 所示。 Na^+ 和低浓度的 Ca^{2+} 对果胶的吸附作用影响较小; 而当 Ca^{2+} 与 Cd^{2+} 的质量浓度比超过 1:1 时, 吸附量和去除率均显著降低; 当 Ca^{2+} 与 Cd^{2+} 的质量比为 2 时, 吸附量和去除率均降低了 36.70%。据此推测, 向日葵盘果胶吸附、去除 Cd^{2+} 的作用可能是利用其分子中的脱质子化羧基与 Cd^{2+} 形成典型的“蛋壳”络合结构而实现的^[17]。一价的 Na^+ 几乎不影响络合结构的形成, 所以对果胶吸附作用的影响较小。然而, 二价的 Ca^{2+} 也能够与果胶分子形成“蛋壳”络合结构^[30], 因此会竞争性地抑制果胶对 Cd^{2+} 的吸附作用。

3.6 吸附热力学分析

采用热力学方法对吸附过程进行分析,

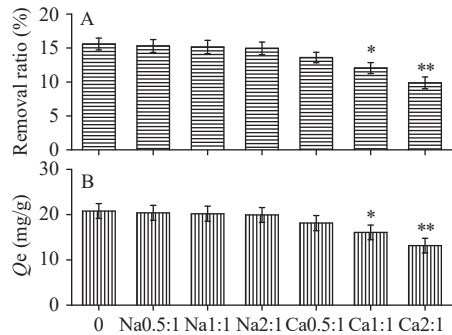


图 5 共存离子对重金属去除率 (A) 和吸附量 (B) 的影响

(注: 与不加共存离子的对照组比较, * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$)

可以帮助我们了解吸附过程的驱动力及温度对吸附平衡的影响, 本文采用以下方程(式6~9)对实验数据进行拟合。

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (6)$$

$$K_c = \frac{Q_c}{C_c} \quad (7)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (8)$$

推导出:

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (9)$$

式中, ΔH 为反应的焓变, kJ/mol; ΔG 为吉布斯自由能, kJ/mol; ΔS 为反应的熵变 J/(mol·K); Q_c 为果胶对 Cd^{2+} 的平衡吸附量, mg/g; C_c 为平衡时溶液中 Cd^{2+} 的质量浓度, mg/L; K_c 为某一温度下的吸附常数; R 为摩尔气体常数, 8.314J/(mol·K); T 为热力学温度, K。

以 $\ln K_c$ 为纵坐标, $1000/T$ 为横坐标, 绘制拟合线, 根据斜率和截距计算 ΔH 和 ΔS 。将 20、30 和 40℃时果胶吸附 Cd^{2+} 的热力学参数总结于表2。在三个测试温度下, ΔG 均为负值, 说明果胶吸附 Cd^{2+} 的反应是自发的、热力学上有利的。且随着温度的升高, ΔG 的绝对值不断增加, 说明该吸附反应的自发性随温度的增加而增强。 $\Delta H > 0$ 说明该吸附反应是吸热的, 升高温度有利于反应的进行。根据文献报道^[31], 当 ΔH 处于 20.9~418.4kJ/mol 范围时, 吸附过程主要为化学吸附。该反应的 ΔH 为 21.483kJ/mol, 说明化学吸附是果胶吸附 Cd^{2+} 的主要作用。 ΔS 为正值, 说明吸附体系的自由度增加, 无序性增大, 这可能是由于果胶吸附 Cd^{2+} 后原本在活性位点的 H^+ 和 Na^+ 进入水相, 而 H^+ 和 Na^+ 的摩尔体积比 Cd^{2+} 小, 所以脱吸附的 H^+ 和 Na^+ 的量比吸附的 Cd^{2+} 多, 使得固液界面的混乱度增加^[32]。

表2 向日葵盘低酯化果胶吸附 Cd^{2+} 的热力学参数

	C_c (mg/L)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol·K)	ΔG° (kJ/mol)	R^2
293				-2.535	
303	4.0	21.483	81.971	-3.354	0.9991
313				-4.174	

随着工业化生产的发展, 重金属污染日益严重, 重金属吸附剂的开发尤为重要, 其中生物吸附法因成本较低、操作简单、效率高、安全无毒等优点, 具有良好的发展前景。果胶分子中的羧基和羟基等基团可作为吸附重金属离子的结合位点, 是一种新型、高效的生物高分子重金属吸附剂。研究者已证实甘薯^[26]、橘皮^[34]、甜菜粕^[35]、海草^[36]等农业副产物中的果胶具有较好的重金属吸附作用, 果胶分子中未酯化的羧基是主要的重金属结合位点, 吸附作用机理为未酯化的羧基与重金属离子结合形成“蛋盒”络合结构^[37]。基于此, HMP分子中的甲氧基团将阻止羧基与金属离子的相互作用^[38], 且随着果胶DM的增加, 其重金属吸附作用不断降低^[26, 39], 故LMP被认为是更有效的重金属吸附剂^[17]。目前, 常见的商品果胶主要为HMP, 而商品LMP一般由酸或碱处理HMP而得, 不仅价格较高,

还易造成分子降解、影响其性能^[40]。农业废弃物向日葵盘富含天然的LMP,我们前期的研究显示:应用草酸溶液提取、乙醇沉淀的方法可提取向日葵盘中的果胶,其GalA含量较高(86.34±4.25%)、DM较低(23.93±1.57%)、分子量较大(257kDa),FT-IR、¹³C NMR等分析确定其主要由HG型果胶构成,并含有少量分支度较低的RG-I型果胶^[21-23]。本文则系统检测了向日葵盘果胶对水溶液中Cd²⁺的吸附作用,发现该吸附过程为吸热反应,且主要驱动力为离子交换作用和络合作用。如能开发利用向日葵盘中的天然低酯化果胶为Cd²⁺吸附剂,将为充分利用农业废弃物生产生物相容性好、无毒、高效、低成本的重金属吸附剂提供一定的参考。

4 结 论

向日葵盘中的天然低酯化果胶能够吸附去除水溶液中的Cd²⁺,果胶的添加量、果胶溶液的pH值、温度、吸附时间、共存离子均影响果胶对Cd²⁺的吸附作用。确定了果胶吸附Cd²⁺的最佳条件:当溶液中Cd²⁺浓度为8.0mg/L时,添加等体积pH值为8.0的80mg/L的果胶溶液,40℃吸附10min,此时果胶对Cd²⁺的吸附量为20.70±0.72mg/g,去除率为15.53±0.37%。一价的Na⁺对果胶的吸附作用影响较小,而较高浓度的二价Ca²⁺将使果胶的吸附作用降低。该吸附过程遵循准二级动力学方程,以化学吸附为主。而吸附热力学分析表明该吸附过程为自发的、熵值增加的吸热过程。推测向日葵盘果胶吸附Cd²⁺的主要驱动力为离子交换作用和羧基与Cd²⁺的络合作用。本文的研究为开发利用农业副产物中的天然产物作为安全、有效的重金属吸附剂提供了思路。但是,本文对果胶吸附重金属的作用机制研究地还不够充分,果胶的结构如分子量、分支度等对其重金属吸附作用的构效关系还有待进一步的研究。

参考文献

- [1] 王竞峰,王欣,成家杨,张波. 3种海洋硅藻藻粉吸附水中镉离子特性研究[J]. 环境科学学报, 2017, 37(12): 4549-4561.
- [2] 蔡志江,杨海贞,徐熠,王闯开. 静电纺聚吡咯纳米纤维的制备及其对镉离子的吸附行为[J]. 高分子学报, 2015, 5: 581-588.
- [3] 李艳萍,闵珍,孙道远,丑欣. 维生素D在镉毒性效应中的作用[J]. 中国工业医学杂志, 2021, 34(3): 222-225.
- [4] Ekere N R, Agwogie A B, Ihedioha J N. Studies of biosorption of Pb²⁺, Cd²⁺ and Cu²⁺ from aqueous solutions using Adansonia digitata root powders[J]. International Journal of Phytoremediation, 2016, 18(2): 116-125.
- [5] Areco M M, Hanela S, Duran J, Afonso M S. Biosorption of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II) by dead biomasses of green alga *Ulva lactuca* and the development of a sustainable matrix for adsorption implementation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 213/214(30): 123-132.

- [6] 喻涌泉, 黄魏魏, 董建江, 朱启法, 卢滇楠, 刘永民. 硝基还原假单胞菌吸附重金属镉的机理研究[J]. 中国环境科学, 2017, 37(6): 2232-2238.
- [7] 田文, 王晓, 马春, 魏春艳, 吕丽华. 改性海藻酸钠纤维对镉离子的吸附性能分析[J]. 大连工业大学学报, 2016, 35(3): 221-225.
- [8] Olu-Owolabi B I, Poola D B, Unuabonah E I. Removal of Cu^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solution by bentonite clay modified with binary mixture goethite and humic acid[J]. Water Air Soil Pollut, 2010, 211(36): 459-474.
- [9] 康雪晶, 魏永杰. 膜分离法处理重金属废水研究进展[J]. 广东化工, 2016, 43(12): 143-144.
- [10] 范明霞, 童仕唐. 活性炭中孔对吸附去除溶液中铅镉离子的重要性及贡献[J]. 功能材料, 2018, 49(2): 293-297.
- [11] Guo W, Zhao Z, Yang F, Xie M, Shao Z, Xue L, Zhang Y, Lin W, Du C, Zhang Y. Control of the separation order of Au(III), Pd(II), and Pt(IV) achieved by site-controllable carboxyl-functionalized diethylaminoethyl celluloses[J]. Cellulose, 2020, 27(17): 10167-10181.
- [12] Bukhari A, Elsayed N H, Monier M. Designing and characterization of copper(II) ion-imprinted adsorbent based on isatin functionalized chitosan[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 155(6): 795-804.
- [13] Gao X, Guo C, Hao J, Zhao Z, Long H, Li M. Adsorption of heavy metal ions by sodium alginate based adsorbent-a review and new perspectives[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 164(12): 4423-4434.
- [14] Arachchige M, Mu T, Ma M. Effect of high hydrostatic pressure-assisted pectinase modification on the Pb^{2+} adsorption capacity of pectin isolated from sweet potato residue [J]. Chemosphere, 2021, 262(128102): 1-10.
- [15] Santos E E, Amaro R C, Bustamante C, Guerra M, Soares L C, Froes R. Extraction of pectin from agroindustrial residue with an ecofriendly solvent: use of FTIR and chemometrics to differentiate pectins according to degree of methyl esterification[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 107(105921): 1-9.
- [16] Guo X, Guo X, Meng H, Chen X, Zeng Q, Yu S. Influences of different pectins on the emulsifying performance of conjugates formed between pectin and whey protein isolate[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 123(2): 246-254.
- [17] Khotimchenko M, Kovalev V, Khotimchenko Y. Equilibrium studies of sorption of lead(II) ions by different pectin compounds[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 149(3): 693-699.
- [18] Wei R, Zhao S, Zhang L, Feng L, Zheng J. Upper digestion fate of citrus pectin-stabilized emulsion: an interfacial behavior perspective[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 264(2): 118040.

- [19] Wikiera A, Koziol A, Mila M, Stodolak B. Structure and bioactivity of apple pectin isolated with arabinanase and mannanase[J]. Food Chemistry, 2022, 388(133020): 1-8.
- [20] Bindereif B, Eichhfer H, Bunzel M, Karbstein H, Schaaf U. Arabinan side-chains strongly affect the emulsifying properties of acid-extracted sugar beet pectins[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 121(106968): 1-10.
- [21] 彭晓夏, 崔泾洁, 逯晓青, 张丽波, 耿春春, 弓强, 杨李阳, 窦志芳. 向日葵盘低酯化果胶对重金属离子 Pb^{2+} 的吸附性能研究[J]. 食品工业科技, 2022, 43(6): 25-32.
- [22] Peng X, Yang G, Shi Y, Zhou Y, Zhang M, Li S. Box-Behnken design based statistical modeling for the extraction and physicochemical properties of pectin from sunflower heads and the comparison with commercial low-methoxylpectin[J]. Scientific Reports, 2020, 10(3595): 1-10.
- [23] Peng X, Yang G, Yue Q, Ren X, Zhou Y, Zhang M. The film-forming characterization and structural analysis of pectin from sunflower heads[J]. International Journal of Polymer Science, 2021, 2021(8859108): 2-12.
- [24] Wang R, Liang R, Dai T, Chen J, Liu C. Pectin-based adsorbents for heavy metal ions: a review[J]. Trends in Food Science & Technology, 2019, 91(9): 319-329.
- [25] 周宇, 何媛, 周文俊. 果胶对钡的吸附及其在有机合成中的应用[J]. 应用化学, 2015, 32(12): 1402-1409.
- [26] Arachchige M, Mu T, Ma M. Effect of high hydrostatic pressure-assisted pectinase modification on the Pb^{2+} adsorption capacity of pectin isolated from sweet potato residue[J]. Chemosphere, 2021, 262(128102): 1-10.
- [27] Zhou Y, Liu Z, Bo A, Tana T, Liu X, Zhao F, Sarina S, Jia M, Yang C, Gu Y, Zheng H, Zhu H. Simultaneous removal of cationic and anionic heavy metal contaminants from electroplating effluent by hydrotalcite adsorbent with disulfide (S^{2-}) intercalation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 382(121111): 1-11.
- [28] Berhe D M. Batch sorption experiments: langmuir and freundlich isotherm studies for the adsorption of textile metal ions onto teff straw (*Eragrostis tef*) agricultural waste[J]. Journal of Thermodynamics, 2013, 2013(375830): 1-6.
- [29] 罗君兰, 熊华, 赵强. 白木通果胶对水中重金属铅, 镉离子的吸附性能[J]. 中国食品学报, 2021, 21(8): 102-110.
- [30] Onaran G, L Gürel, Argun H. Detoxification of waste hand paper towel hydrolysate by activated carbon adsorption[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2020, 17(2): 799-808.
- [31] Borgogna M, Sljåk-Bræk G, Paoletti S, Donati I. On the initial binding of alginate by calcium ions. The tilted egg-box hypothesis[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2013,

117(24): 7277-7282.

- [32] Kilic M, Hüseyin Yazici, Solak M. A comprehensive study on removal and recovery of copper(II) from aqueous solutions by NaOH-pretreated marrubium globosum ssp. globosum leaves powder: potential for utilizing the copper(II) condensed desorption solutions in agricultural applications[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(7): 2130-2137.
- [33] 张瑞霞, 吕向菲, 董岁明, 赵永国, 张瑞霞, 穆原冰, 黄志威. 疏浚底泥活化吸附剂的制备及其吸附铜离子研究[J]. *化工新型材料*, 2022, 50(1): 217-221.
- [34] 梁瑞红, 李鹏琳, 贺小红, 况苗苗, 陈军, 刘成梅. 不同酯化度的柑橘果胶对 Pb^{2+} 的吸附作用影响及其机理研究[J]. *食品工业科技*, 2018, 39(6): 13-18.
- [35] Dronnet V M, Renard C M G C, Axelos M A V, Thibault J F. Characterisation and selectivity of divalent metal ions binding by citrus and sugar-beet pectins[J]. *Carbohydrate Polymers*, 1996, 30(4): 253-263.
- [36] Khozhaenko E V, Khotimchenko R Y, Kovalev V V, Khotimchenko M Y, Podkorytov E A. Metal binding activity of pectin isolated from seagrass *Zostera marina* and its derivatives[J]. *Russian Journal of Marine Biology*, 2015, 41(6): 485-489.
- [37] Wai W W, Alkarkhi A, Easa A M. Comparing biosorbent ability of modified citrus and durian rind pectin[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 79(3): 584-589.
- [38] Manunza B, Deiana S, Pintore M, Gessa C. Interaction of Ca^{2+} and Na^{+} ions with polygalacturonate chains: a molecular dynamics study[J]. *Glycoconjugate Journal*, 1998, 15(3): 297-300.
- [39] Khotimchenko M, Makarovak K, Khozhaenko E, Kovalev V. Lead-binding capacity of calcium pectates with different molecular weight[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 97(4): 526-535.
- [40] Iglesias M T, Lozano J E. Extraction and characterization of sunflower pectin[J]. *Journal of Food Engineering*, 2004, 62(3): 215-223.

(责任编辑 张楠)